

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-141042

(43)Date of publication of application : 17.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-335502

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.2000

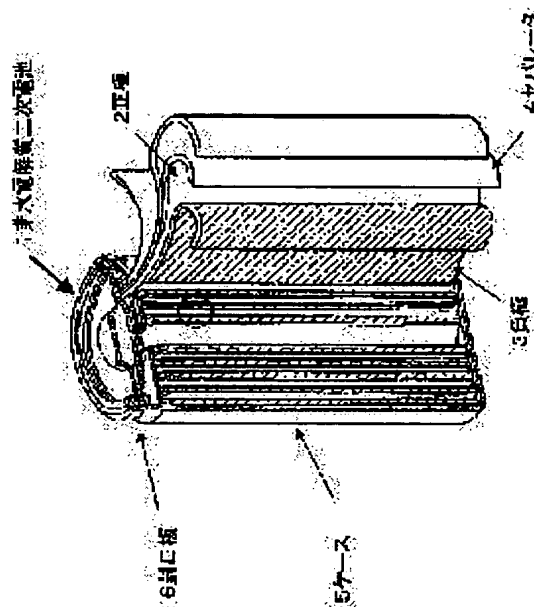
(72)Inventor : UEDA HIDEYUKI
KURANAKA SATOSHI
NANAI SATOSHIGE

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND SEPARATOR AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery that has a large capacity and is excellent in safety in a high temperature condition by using a separator of a triplex-layers one body structure with thin thickness.

SOLUTION: The pole plate group in which a positive electrode 2 and a negative electrode 3 are wound together with a separator 4 is sealed inside the case 5 together with a non-aqueous electrolyte. The separator 4 between the pole plates is made by integrating three layers of a heat resistant porous resin, porous polyolefine and a gel polymer, and the heat resistant porous resin is arranged on the positive electrode 2 side and the gel polymer is arranged on the negative electrode 3 side with the porous polyolefine in the center.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3419393

[Date of registration]

18.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-141042
(P2002-141042A)

(43) 公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	L 5 H 0 2 1
10/40		10/40	B 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-335502(P2000-335502)

(22) 出願日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 植田 英之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 倉中 聡

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

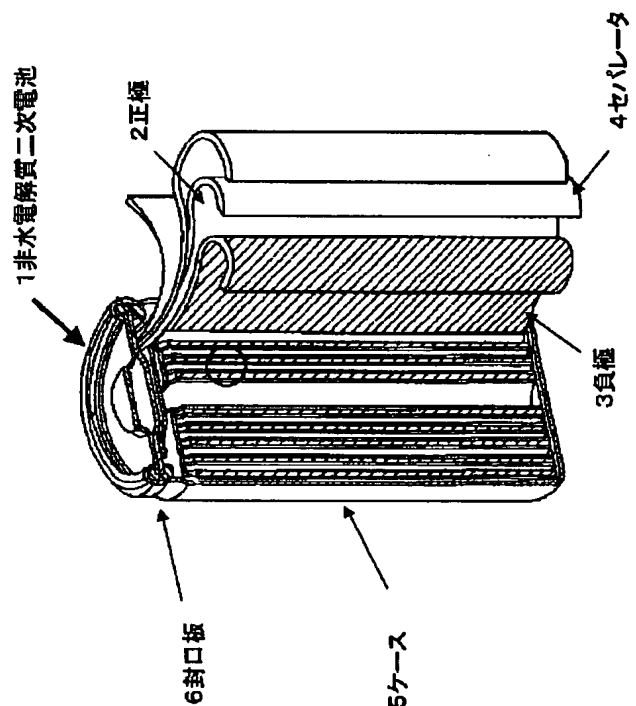
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池とセパレータおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 3層一体化構造で、薄い厚みのセパレータを使用することにより、高容量で高温状況下での安全性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極2と負極3がセパレータ4とともに捲回された極板群が、非水電解質とともにケース5内に密封されていて、極板間のセパレータ4は、耐熱多孔質樹脂と多孔質ポリオレフィンとゲルポリマーの3層が一体化していて、多孔質ポリオレフィンを中心に、耐熱多孔質樹脂が正極2側に、ゲルポリマーが負極3側に位置するよう配置されている非水電解質二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と非水溶媒に電解質塩を溶解した非水電解質とセパレータを備えた非水電解質二次電池において、前記セパレータが耐熱多孔質樹脂と多孔質ポリオレフィンとゲルポリマーの3層からなり、前記多孔質ポリオレフィンを中心に、前記耐熱多孔質樹脂が正極側に、前記ゲルポリマーが負極側に配置されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記耐熱多孔質樹脂がアラミド樹脂であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記多孔質ポリオレフィンが、実質的に無孔質になるシャットダウン温度が120～140℃である多孔質ポリエチレンであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記ゲルポリマーが、繰り返し単位内にポリ弗化ビニリデン構造を持つ共重合体または繰り返し単位内にポリエチレンオキサイド構造を持つ重合体を含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 多孔質ポリエチレン層を中心に片方にアラミド樹脂層、もう片方に繰り返し単位内にポリ弗化ビニリデン構造を持つ共重合体からなる層を配置して一体化したセパレータであって、前記アラミド樹脂の厚みは2～3μmであり、前記ポリエチレンの厚みは5～9μmであり、前記繰り返し単位内にポリ弗化ビニリデン構造を持つ共重合体からなる層の厚みは、2～3μmであり、セパレータ全体の厚みが9～15μmであることを特徴とする非水電解質二次電池用セパレータ。

【請求項6】 多孔質ポリエチレン層を中心に片方にアラミド樹脂層、もう片方に繰り返し単位内にポリエチレンオキサイド構造を持つ重合体と電解液とからなる薄膜状ゲルポリマーを配置したセパレータであって、前記アラミド樹脂の厚みは2～3μmであり、前記ポリエチレンの厚みは5～9μmであり、前記ゲルポリマーの厚みは3～5μmであり、セパレータ全体の厚みが10～17μmであることを特徴とする非水電解質二次電池用セパレータ。

【請求項7】 多孔質ポリエチレン膜を製造し、前記多孔質ポリエチレン膜の一方の表面にアラミド樹脂をコーティングした後、前記アラミド樹脂を多孔質化し、さらに、前記多孔質ポリエチレン膜の他方の表面に、繰り返し単位内にポリ弗化ビニリデン構造を持つ共重合体をコーティングするセパレータの製造方法。

【請求項8】 多孔質ポリエチレン膜を製造し、前記多孔質ポリエチレン膜の一方の表面にアラミド樹脂をコーティングした後、前記アラミド樹脂を多孔質化し、さらに、前記多孔質ポリエチレン膜の他方の表面に、繰り返し単位内にポリエチレンオキサイド構造を持つ重合体と重合開始剤と電解液とからなるプレカーサー液をコーテ

ィングし、熱または紫外線により三次元架橋させるセパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、安全性の高い非水電解質二次電池のためのセパレータとそのセパレータの実用的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解質二次電池の正極と負極を電気的に隔離する方法としては、大きく分けてセパレータを用いる方法と固体電解質を用いる方法がある。

【0003】電池の安全性に関して、セパレータの果たす役割としては、通常時の正極、負極間の短絡防止があるが、非水電解質二次電池のセパレータに特有の機能として、多孔質ポリオレフィンセパレータなどでは、外部短絡による過剰電流等により電池温度が著しく上昇した場合、多孔質セパレータが軟化することにより実質的に無孔質となり電流を流させなくする、いわゆるシャットダウン機能がある。

【0004】シャットダウン後も電池の温度が上昇すると、セパレータが溶融して大きく穴が開き正極、負極間が短絡してしまう。（以下メルトダウンと称す）この時の温度は高いのが、安全性は高いと言える。シャットダウン機能を強化するために、熱溶解性を高めるとメルトダウン温度が低くなり、安全性は逆に下がる。この相反する関係を解決することが問題となっていた。

【0005】この問題を解決するために、異なる機能を持つ複合膜からなるセパレータが多数提案されてきた。例えば、耐熱多孔質層とシャットダウン層からなる複合膜（特開2000-100408号公報）やパラアラミド系樹脂層と熱可塑性ポリマーからなる複合膜（特開平10-6453号公報）などがある。その他にも、セパレータ表面に固体電解質をコーティングしたもの（特開2000-195494号公報）やアラミド繊維とポリ弗化ビニリデンとからなるセパレータ（特開平11-339555号公報）がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年の開発競争により、非水電解質二次電池は、ますます高容量となっている。この高容量化は、電極の活物質の改良により高性能化している面もあるが、電池構成上、活物質以外の部材の容積を少なくして、電池内の実質的な活物質の量を多くして行われている。したがって、セパレータは益々薄くなっていく方向である。セパレータが薄くなると、短絡などに対する安全性は悪くなる方向であるが、実質的な活物質の量が多くなるため、安全性に対する要求は逆に大きくなる。

【0007】前述の従来の技術である複合膜では、単一組成膜に比べ薄くできないか、薄くした場合は、安全性が要求される性能より低くなるという課題があった。

【0008】本発明は、前述の課題を解決し、薄くて安全性の高いセパレータを使用することにより、高容量で信頼性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明の電池は、渦巻き状に捲回した極板群に用いるセパレータが、耐熱多孔質樹脂と多孔質ポリオレフィンとゲルポリマーの3層が一体化したものからなり、前記多孔質ポリオレフィンを中心に、前記耐熱多孔質樹脂が正極側に、前記ゲルポリマーが負極側に配置されていることを特徴とする。

【0010】この多層構造のセパレータにより、厚み的に薄くなったセパレータでありながら、電池の高容量化、安全性の向上を達成することができる。そのため、高容量で信頼性に優れた非水電解質二次電池を提供することが可能になる。

【0011】また、本発明のセパレータは、多孔質ポリエチレン層（PE層という）とを中心に片方にアラミド樹脂層、もう片方に繰り返し単位内にポリ弗化ビニリデン構造を持つ共重合体からなる層（以下PVdF層という。）を配置した非水電解質二次電池用セパレータである。このアラミド樹脂は、電池の異常昇温時に耐熱支持体の役割を果し、その好適な厚みは2～3μmである。また、PE層は、電池の異常昇温時に、シャットダウン機能を果す役割を果し、その好適な厚みは5～9μmである。そしてPVdF層は、負極を保護する機能を果す役割を果し、その好適な厚みは、2～3μmである。したがって、セパレータ全体の厚みは、9～15μmとなる。

【0012】さらにまた、本発明のセパレータは、PE層を中心に片方にアラミド樹脂層、もう片方に繰り返し単位内にポリエチレンオキサイド構造を持つ重合体と電解液とからなるゲルポリマー（以下PEO系ゲルポリマーと称す）を配置したセパレータであることを特徴とする。これらは、好ましくは、アラミド樹脂層の厚みは2～3μmであり、PE層の厚みは5～9μmであり、負極を保護するゲルポリマーの厚みは、3～5μmであり、セパレータ全体の厚みが10～17μmである。

【0013】次に、本発明のセパレータの製造方法は、支持体となるPE膜を製造し、さらにアラミド樹脂膜と一体化した後、PE側に繰り返し単位内にポリ弗化ビニリデン構造を持つ共重合体（PVdF系ポリマー）をコーティングするセパレータの製造方法である。出来上がったセパレータは、巻き取られて保管され、極板群の作成の際に巻き出されて使用される。

【0014】また、本発明のセパレータの製造方法は、支持体となるPE膜を製造し、さらにアラミド樹脂膜と一体化した後、PE側に、三次元架橋前の繰り返し単位内にポリエチレンオキサイド構造を持つ重合体（PEO

系マクロマー）と重合開始剤と電解液とからなるプレカーサー液をコーティングし、熱または紫外線により三次元架橋させるセパレータの製造方法である。出来上がったセパレータは、PETフィルムなどで保護して保管され、極板群の作成の際に、PETフィルムをはがして使用される。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、正極と負極と非水溶媒に電解質塩を溶解した非水電解質とセパレータを備えた非水電解質二次電池において、前記セパレータが耐熱多孔質樹脂と多孔質ポリオレフィンとゲルポリマーの3層からなり、前記多孔質ポリオレフィンを中心に、前記耐熱多孔質樹脂が正極側に、前記ゲルポリマーが負極側に配置されていることを特徴とする非水電解質二次電池としたものである。正極と負極と非水溶媒に電解質塩を溶解した非水電解質は、従来公知のものが使える。これらのうち、多孔質ポリオレフィン、外部短絡による過剰電流等による電池温度の異常な上昇に際し、シャットダウン機能により電流を遮断し、発熱を押さえる作用を有する。耐熱多孔質樹脂は、シャットダウン後も、何らかの原因で電池の温度が上昇し、多孔質ポリオレフィンがメルトダウンを起こした場合もセパレータの絶縁機能を保持する作用を有する。さらに、ゲルポリマーは、負極と一体化することにより、環境温度の異常高温時もセパレータの熱収縮を防ぐという前記耐熱多孔質樹脂の作用を補助すると同時に、負極を保護し、高温保存時のガス発生を押さえる作用を有する。

【0016】ここでゲルポリマーを、負極側でなく正極側に使用すると、正極が高電位にあり、かつ高温になった場合に、ゲルポリマーが酸化により分解されやすく不適である。正極側に配置されている耐熱多孔質樹脂は、酸化分解に強いので、前述の問題は起こらない。

【0017】本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1記載の非水電解質二次電池で、耐熱多孔質樹脂をアラミド樹脂としたものである。請求項1記載の非水電解質二次電池に好ましい耐熱多孔質樹脂には、アラミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド等の耐熱性に優れた樹脂が挙げられるが、多孔質の薄膜を製造するという観点から、アラミド樹脂が特に好ましい。

【0018】本発明の請求項3に記載の発明は、請求項1記載の非水電解質二次電池で、多孔質ポリオレフィンが、シャットダウン温度が120～140℃である多孔質ポリエチレン（PE）としたものである。請求項1記載の非水電解質二次電池に好ましい多孔質ポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリプロピレン、ポリエチレンとポリプロピレンの混合物が挙げられる。これらのシャットダウン温度は低いほうが安全性が高いが、メルトダウン温度も低くなるため、本発明の電

池に使われる多層セパレータの中心層として、特に好ましくは、多孔質ポリエチレンからなるシャットダウン温度が120～140℃であるものが挙げられる。

【0019】本発明の請求項4に記載の発明は、請求項1記載の非水電解質二次電池で、ゲルポリマーが繰り返し単位内にポリ弗化ビニリデン構造を持つ共重合体または繰り返し単位内にポリエチレンオキサイド構造を持つ重合体を含むとしたものである。請求項1記載の非水電解質二次電池に好ましいゲルポリマーの主成分としては、繰り返し単位内にポリエチレンオキサイド構造を持つ重合体（PEO系ポリマー）、繰り返し単位内にポリアクリロニトリル構造を持つ共重合体（PAN系ポリマー）、繰り返し単位内にポリメチルメタクリレート構造を持つ共重合体（PMMA系ポリマー）およびポリ弗化ビニリデン構造を持つ共重合体（PVdF系ポリマー）が挙げられるが、電解液との相性と、機械強度の点からPVdF系ポリマーおよびPEO系ポリマーが、特に好ましい。

【0020】本発明の特に好ましいPVdF系ポリマーには、弗化ビニリデン、ヘキサフロロプロピレン（VdF-HFP）共重合体や弗化ビニリデン、3弗化モノクロロエチレン（VdF-CTFE）共重合体や弗化ビニリデン、パーフルオロメチルビニルエーテル（VdF-FMVE）共重合体がある。

【0021】また、本発明の特に好ましいPEO系ポリマーには、エチレンオキサイド（EO）重合体からなるポリエーテルや、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド（EO-PO）共重合体からなるポリエーテルや、ジエチレングリコール、アジピン酸（DEGA）共重合体からなるポリエステルがある。これらのポリマーの末端には、二重結合を有する官能基を導入するのが好ましく、より好ましくは、アクリロイル基またはメタクリレート基で変性するのが良い。

【0022】本発明の請求項5に記載の発明は、多孔質ポリエチレン層（PE層）を中心に片方にアラミド樹脂層、もう片方に繰り返し単位内にポリ弗化ビニリデン構造を持つ共重合体からなる層（PVdF層）を配置したセパレータであって、前記アラミド樹脂の厚みは2～3μmであり、前記PE層の厚みは5～9μmであり、前記PVdF層の厚みは、2～3μmであり、セパレータ全体の厚みが9～15μmであることを特徴とする非水電解質二次電池用セパレータとしたものである。

【0023】アラミド樹脂は電池の異常昇温時に耐熱支持体の役割を果たすが、アラミド樹脂の厚みを2μm未満になると均一に薄膜化するのが困難であり、リチウム二次電池に用いた場合、PE層がメルトダウンを起こした場合に、容易に短絡してしまう。また、4μm以上では安全性の面では問題がなく、10μm以上でもかまわないが、電池の高容量化という点と、高率放電などの電池特性の点から3μm以下が好ましい。PE層は、セパレ

ータ全体の支持体となる。さらに、電池の異常昇温時にはシャットダウンにより、反応の進行を阻止する役割を持つ。PE層の厚みが5μm未満になると均一に薄膜化するのが困難であり、強度が非常に弱くなる上に、シャットダウン機能が十分に機能しなくなる。また、10μm以上では安全性の面では問題がなく、20μm以上でもかまわないが、電池の高容量化という点と、高率放電などの電池特性の点から9μm以下が好ましい。PVdF層は、電解液を吸収して膨潤し、ゲルポリマー（PVdF系ゲルポリマー）となり、負極を保護する役割を持つ。PVdF系ゲルポリマーが、負極の異常高温時の吸熱物質となると同時に、異常反応時に電解液などの供給を遅らせて反応の進行を阻害する。また、保存時の負極からのガス発生量を少なくする効果も有する。PVdF層の厚みが2μm未満になると均一に薄膜化するのが困難であり、強度が非常に弱くなる上に、負極の保護機能が十分に機能しなくなる。また、4μm以上では安全性の面では問題がなく、10μm以上でもかまわないが、電池の高容量化という点と、高率放電などの電池特性の点から3μm以下が好ましい。

【0024】本発明の請求項6に記載の発明は、PE層を中心に片方にアラミド樹脂層、もう片方に繰り返し単位内にポリエチレンオキサイド構造を持つ重合体と電解液とからなるゲルポリマー（PEO系ゲルポリマー）を配置したセパレータであって、前記アラミド樹脂の厚みは2～3μmであり、前記PE層の厚みは5～9μmであり、前記ゲルポリマーの厚みは、3～5μmであり、セパレータ全体の厚みが10～17μmであることを特徴とする非水電解質二次電池用セパレータとしたものである。

【0025】PE層およびアラミド樹脂の作用、効果および好適な厚さは、請求項5に記載の発明と同一である。PEO系ゲルポリマーは、PVdF系ゲルポリマーと同様に、負極の異常高温時の吸熱物質となると同時に、異常反応時に電解液などの供給を遅らせて反応の進行を阻害する。また、同じく、保存時の負極からのガス発生量を少なくする効果も有する。PEO系ゲルポリマーの厚みが3μm未満になると均一に薄膜化するのが困難であり、強度が非常に弱くなる上に、負極の保護機能が十分に機能しなくなる。また、6μm以上では安全性の面では問題がなく、10μm以上でもかまわないが、電池の高容量化という点と、高率放電などの電池特性の点から5μm以下が好ましい。PVdF層に比べ、少し厚くなっているのは、電解液がセパレータの段階ですでに含まれているからである。

【0026】本発明の請求項7に記載の発明は、（1）多孔質ポリエチレン膜（PE膜）を製造し、（2）前記PE膜の一方の表面にアラミド樹脂をコーティングした後、（3）前記アラミド樹脂を多孔質化し、さらに、（4）前記PE膜の他方の表面に、繰り返し単位内にポ

リ弗化ビニリデン構造を持つ共重合体（P V d F系ポリマー）をコーティングするセパレータの製造方法としたものである。

【0027】（１）の工程においては、従来公知の方法、例えば相分離法や延伸開孔法で、微多孔を生成したポリエチレンフィルムを製造する。

【0028】（２）の工程においては、アラミド樹脂を溶液状態で、P E 膜に塗工し、脱溶媒処理をしてコーティングを行う。溶媒には極性有機溶媒が好ましい。この極性有機溶剤には、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などがある。

【0029】アラミド溶液には、後の（３）工程のために、あらかじめアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を数wt%混入させておく。

【0030】（３）の工程においては、コーティングされたアラミド樹脂層を水洗し、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を除去する。そのとき、残留していた極性有機溶媒も洗浄される。

【0031】（４）の工程については、P E 膜において、アラミド樹脂のコーティングされていない側の表面にP V d F系ポリマーを溶液状態で、P E 膜に塗工し、脱溶媒処理をしてコーティングを行う。溶媒には極性有機溶媒が好ましい。この極性有機溶剤には、NMPやアセトンなどがある。

【0032】本発明の請求項 8 に記載の発明は、（１）P E 膜を製造し、（２）前記 P E 膜の一方の表面にアラミド樹脂をコーティングした後、（３）前記アラミド樹脂を多孔質化し、さらに、（４）前記 P E 膜の他方の表面に、三次元架橋前の繰返し単位内にポリエチレンオキサイド構造を持つ重合体（P E O系マクロマー）と重合開始剤と電解液とからなるプレカーサー液をコーティングし、熱または紫外線により三次元架橋させるセパレータの製造方法としたものである。

【0033】（１）から（３）の工程においては、請求項 7 の発明の実施の形態で説明したものと同一の工程である。

【0034】（４）の工程においては、P E O系ポリマーと重合開始剤と電解液とからなるプレカーサー液を調整する。重合開始剤には、2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（DMPA）などの光重合開始剤や、有機過酸化化合物またはアゾ化合物などの熱重合開始剤が好ましい。その後、プレカーサー液を P E 膜の他方の表面にコーティングし、熱または紫外線により三次元架橋させる。この架橋反応は、プレカーサー液の組成比率に大きく依存するのはもちろんだが、熱架橋の場合は加熱時間および加熱温度の条件により、反応率および反応終了時間が異なる。また、紫外線照射の場合は、照射強度も大きなファクターになる。また、この製造方法においては、すでにゲルポリマーとして電解液が含まれているので、熱架橋の場合は、P E T フィルムに挟んで熱重

合を行う。また、紫外線照射の場合は、そのまま光重合を行うが、架橋後は直ちに電池の組み立てに回すか、P E T フィルムにはさんで保管する。

【0035】

【実施例】次に、実施例を用いて、本発明の具体例について説明する。

【0036】本発明の電池の過充電時の温度変化を評価するため、以下に説明する円筒形電池を作製した。

【0037】図 1 に本発明の実施例の円筒形電池の構造図（一部断面図）を示す。

【0038】図 1 において、非水電解質二次電池 1 は、正極 2 と負極 3 とセパレータ 4 が、捲回されて、ケース 5 内に非水溶媒に電解質塩を溶解した非水電解質（図示せず）、とともに内蔵されており、封口板 6 で密閉されている。

【0039】封口板には、一般の市販電池においては、安全弁や P T C 素子などの安全素子が組み込まれているが、実施例の電池においては安全性試験のために、封口板 6 には一切の安全機構は組み込まれていない。

【0040】正極 2 は、コバルト酸リチウム粉末 8.5 重量%に対し、導電剤の炭素粉末 1.0 重量%と結着剤のポリ弗化ビニリデン樹脂（P V d F 樹脂） 5 重量%を混合し、これらを脱水 NMP に分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体状に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0041】負極 3 は、負極活物質として人造黒鉛粉末を用い、これの 9.5 重量%に対して、結着剤の P V d F 樹脂を 5 重量%を混合し、これらを脱水 NMP に分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる正極集電体状に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0042】また、非水電解質には、エチレンカーボネート（E C）とエチルメチルカーボネート（E M C）の体積比 1：1 の混合溶媒に L i P F₆ を 1 モル/リットル溶解したものを使用した。

【0043】なお、この作製した円筒形電池は直径 18 mm、高さ 65 mm である。本サイズで、通常市販されているものの設計容量は 1800 m A h であり、セパレータ 4 の厚みも、25 から 27 μ m のものが一般的である。本実施例の電池は、それよりも高容量の 2200 m A h を設計容量とした。このため、セパレータ 4 の厚みは、20 μ m 以上になると、捲回した極板群が、ケースに確実に挿入できなかった。

【0044】図 2 に、本発明の電池の極板群のセパレータを中心とした拡大模式図を示す。

【0045】セパレータ 4 は、耐熱多孔質樹脂 4 a と多孔質ポリオレフィン 4 b とゲルポリマー 4 c の 3 層からなっており、多孔質ポリオレフィン 4 b を中心に、耐熱多孔質樹脂 4 a が正極 2 側に、ゲルポリマー 4 c が負極 3 側に配置されている。

【0046】セパレータ 4 に関してのみ、条件を変えて

以下に述べる実施例および比較例の電池を作製した。

【0047】＜実施例1＞本実施例では、耐熱多孔質樹脂4aとしてアラミド樹脂、多孔質ポリオレフィン4bとしてPE膜、ゲルポリマー4cとしてPVdF系ゲルポリマーであるものを作製した。

【0048】まず、以下に述べる方法で、PE膜を製造した。

【0049】高密度ポリエチレン（平均分子量15万）40重量部と流動パラフィン60重量部とを二軸押出機内で熔融混練した。コートハンガーダイから冷却ロール上に押出キャストすることにより高分子ゲルシートを作製した。厚みはこの時点で、0.9mmであった。この高分子ゲルシートを同時二軸延伸機を用いて122℃で8×8倍に抽出前延伸をした。その後、塩化メチレン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、厚さ8μmのPE膜を作成し、セパレータの支持体とした。このセパレータのシャットダウン温度（SD温度）を測定したら、130℃であった。

【0050】次に、以下に述べる方法で、PE膜の表面にアラミド樹脂をコーティングした。

【0051】反応槽内で、NMP100重量部に対し、乾燥した無水塩化カルシウムを6.5重量部添加し、加温して完全に溶解した。この塩化カルシウム添加NMP溶液を常温に戻した後、パラフェニレンジアミン（PPD）を3.2重量部添加し、完全に溶解した。反応槽を、20℃の恒温槽に入れ、テレフタル酸ジクロライド（TPC）5.8重量部を、少しづつ1時間かけて滴下し、重合反応によりポリパラフェニレンテレフタルアミド（PPTA）を合成した。その後、1時間恒温槽内で放置し、反応が終了した後、真空槽に入れ替え、減圧下で、30分攪拌して脱気した。得られた重合液を、さらに、塩化カルシウム添加NMP溶液にて、希釈し、PPTA濃度が1.4重量%のPPTA溶液を調整した。

電池	耐熱多孔質樹脂		多孔質ポリオレフィン		SD 温度	ゲルポリマー	
	樹脂種	膜厚 (μm)	樹脂種	膜厚 (μm)		ポリマー種	膜厚 (μm)
実施例1	アラミド	2	ポリオレフィン	8	130	VdF-HFP	2
実施例2	アラミド	3	ポリオレフィン	9	130	VdF-HFP	3
実施例3	アラミド	2	ポリオレフィン	5	130	VdF-HFP	2
実施例4	アラミド	2	ポリオレフィン	5	140	VdF-HFP	3
実施例5	アラミド	3	ポリオレフィン	9	120	VdF-HFP	3
実施例6	アラミド	2	ポリオレフィン	8	130	VdF-CTFE	2
実施例7	アラミド	2	ポリオレフィン	8	130	VdF-FMVE	2
比較例1			ポリオレフィン	15	130		
比較例2	アラミド	4	ポリオレフィン	10	130	VdF-HFP	4
比較例3	アラミド	2	ポリオレフィン	5	150	VdF-HFP	3
比較例4	アラミド	3	ポリオレフィン	9	110	VdF-HFP	3

【0059】ここで、膜厚1μm以下のアラミド樹脂、膜厚4μm以下の多孔質ポリエチレン、膜厚1μm以下のPVdF系ポリマーは、作製できなかった。

【0060】＜実施例8＞本実施例では、耐熱多孔質樹脂4aとしてアラミド樹脂、多孔質ポリオレフィン4bとしてPE膜、ゲルポリマー4cとしてPEO系ゲルポ

【0052】PPTA液をPE膜上にバーコーターにより、薄くコートし、60℃で加熱乾燥し、PPTAからなるアラミド樹脂層を形成し、複合膜とした。この複合膜を、純水で十分に水洗して塩化カルシウムを除去することによりアラミド樹脂層を多孔質化し、乾燥した。アラミド樹脂層の乾燥後の膜厚は2μmだった。

【0053】最後に、以下に述べる方法で、複合膜のPE側の表面に、PVdF系ポリマーをコーティングした。

【0054】反応槽内で、アセトン100重量部に対し、平均分子量約38万のVdF-HFP（88：12）共重合体（アトフィナ・ジャパンKynar FLEX 2801）10重量部を、添加して懸濁させ、この懸濁液にジブチルフタレート（DBP）10重量部を加え、加温して完全に溶解した。その後、室温で数時間熟成させた。この溶液を、複合膜のPE側の表面に、バーコーターにより、薄くコートし、室温で乾燥空気により乾燥した。乾燥後の複合膜をキシレンに浸漬し、DBPを抽出した後、減圧乾燥を行った。ゲルポリマー層の乾燥後の膜厚は2μmだった。

【0055】できあがったセパレータ4を一時保管後、電池に組み立てた。

【0056】＜比較例1＞実施例1のPE膜作製方法と同様の方法で厚さ8μm、SD温度130℃のPE膜を作製し、そのみでセパレータ4とした。

【0057】＜実施例2から7および比較例2から4＞以下、実施例1と同様の方法で、表1に示すような耐熱多孔質樹脂、多孔質ポリオレフィンおよびゲルポリマーからなる実施例2から7および比較例1から4の電池を作製した。

【0058】

【表1】

リマーであるものを作製した。

【0061】まず、実施例1と同様の方法で厚さ8μm、SD温度130℃のPE膜を作製し、セパレータの支持体とした。

【0062】次に、実施例1と同様の方法で、PE膜の表面に厚さ2μmのアラミド樹脂をコーティングした。

【0063】最後に、以下に述べる方法で、複合膜のPE側の表面に、PEO系ゲルポリマーをコーティングした。

【0064】乾燥空気雰囲気下の反応槽内で、ECとEMCの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解した非水電解質90重量部に対し、平均分子量が約8千で末端にアクリロイル基を有する三官能性アクリレートであるポリエチレン、ポリプロピレン共重合体（第一工業製薬製 エレクセルTA-140）10重量部を、添加して混合した。この混合液に重合開始剤としてDMPAを0.1重量部を加え、完全に溶解した。この溶液を、乾燥空気雰囲気下で、複合膜のPE側の表面に、バーコーターにより、薄くコートした。さら

に、乾燥空気雰囲気下で、照射強度7mW/cm²の紫外線を10分間照射し、光架橋した。このときのゲルポリマー層の膜厚は4μmだった。

【0065】できあがったセパレータ4をPETフィルムで挟んで一時保管後、電池に組み立てた。

【0066】＜実施例9から14および比較例5から7＞以下、実施例8と同様の方法で、表2に示すような耐熱多孔質樹脂、多孔質ポリオレフィンおよびゲルポリマーからなる実施例2から7および比較例1から4の電池を作製した。

【0067】

【表2】

電池	耐熱多孔質樹脂		多孔質ポリオレフィン			ゲルポリマー	
	樹脂種	膜厚(μm)	樹脂種	膜厚(μm)	SD温度	ポリマー種	膜厚(μm)
実施例8	アラミド	2	ポリエチレン	8	130	EO-PO	4
実施例9	アラミド	3	ポリエチレン	9	130	EO-PO	5
実施例10	アラミド	2	ポリエチレン	5	130	EO-PO	3
実施例11	アラミド	2	ポリエチレン	5	140	EO-PO	5
実施例12	アラミド	3	ポリエチレン	9	120	EO-PO	4
実施例13	アラミド	2	ポリエチレン	8	130	EO	4
実施例14	アラミド	2	ポリエチレン	8	130	PEG-AA	4
比較例5	アラミド	4	ポリエチレン	10	130	EO-PO	5
比較例6	アラミド	2	ポリエチレン	5	150	EO-PO	5
比較例7	アラミド	3	ポリエチレン	9	110	EO-PO	4

【0068】ここで、膜厚1μm以下のアラミド樹脂、膜厚4μm以下の多孔質ポリエチレン、膜厚2μm以下のPVdF系ポリマーは、作製できなかった。

【0069】＜電池の評価＞これら作製した電池、計21個を以下に述べる方法で評価した。

【0070】電池の設計容量は、2200mAである。まず、1100mAの定電流で、4.2Vになるまで充電した後、1100mAの定電流で3.0Vになるまで放電する充放電サイクルを10サイクル繰り返した。こ

の10サイクル目の放電容量を各電池の初期容量とした。また、充放電は20℃の恒温槽の中で行った。その後、各電池を4.2Vまで1100mAの定電流で充電し、さらに、1800mAの定電流で3時間の過充電試験を行い、この過程での電池の表面温度の測定を行い、電池の最高到達温度を評価した。これらの結果を、表3に示す。

【0071】

【表3】

電池	初期容量 (mAh)	電池の到達温度 (℃)
実施例1	2200	130
実施例2	2200	140
実施例3	2200	140
実施例4	2200	140
実施例5	2200	130
実施例6	2200	130
実施例7	2200	130
実施例8	2200	130
実施例9	2200	140
実施例10	2200	140
実施例11	2200	140
実施例12	2200	130
実施例13	2200	130
実施例14	2200	130
比較例1	2200	250℃以上
比較例2	2200	250℃以上
比較例3	2200	250℃以上
比較例4	2200	250℃以上
比較例5	2200	250℃以上
比較例6	2200	250℃以上
比較例7	2200	250℃以上

【0072】表3からわかる通り、実施例の電池ではセパレータが薄くなっているにもかかわらず、異常昇温が

抑えられた。すべての実施例の電池で、電流が流れなくなっており、セパレータのシャットダウン機能が正常に働いていた。

【0073】比較例1の電池は、シャットダウン機能は働いたが、その後、メルトダウンを起こし、急激な温度上昇を示した。これは、ポリエチレンのみの構成のため、セパレータが薄型なのでメルトダウンが起こってしまった。

【0074】比較例2および5の電池は、シャットダウン機能は働いたが、ガス発生による電池の変形が大きく、そのため急激な温度上昇が起こった。これは、セパレータが厚すぎたため、電池の残空間が少なく、そのため少量のガス発生の影響が大きかったためであった。

【0075】比較例3および6の電池は、シャットダウン機能が正常に働かず、電池の異常昇温が発生した。これは、ポリエチレンのシャットダウン温度が高すぎたためであった。

【0076】比較例4および7の電池は、シャットダウンが完全に終了する前に、電池の異常昇温が発生した。これは、ポリエチレンのシャットダウン温度が低すぎた

ためであった。

【0077】

【発明の効果】以上述べた通り、本発明によれば、薄いセパレータを用いたにもかかわらず非水電解質二次電池の高温状況下での安全性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

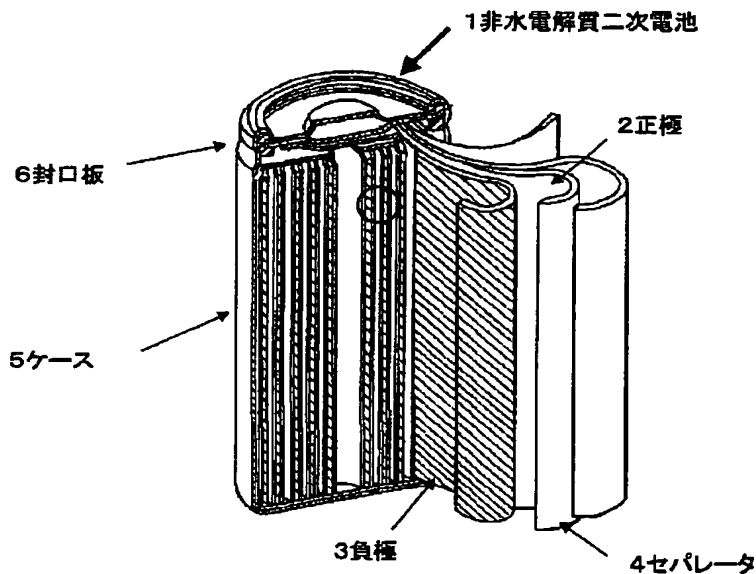
【図1】本発明の実施例で用いた円筒形電池の概略図（一部断面図）

【図2】本発明の実施例で用いた円筒形電池の要部拡大模式図

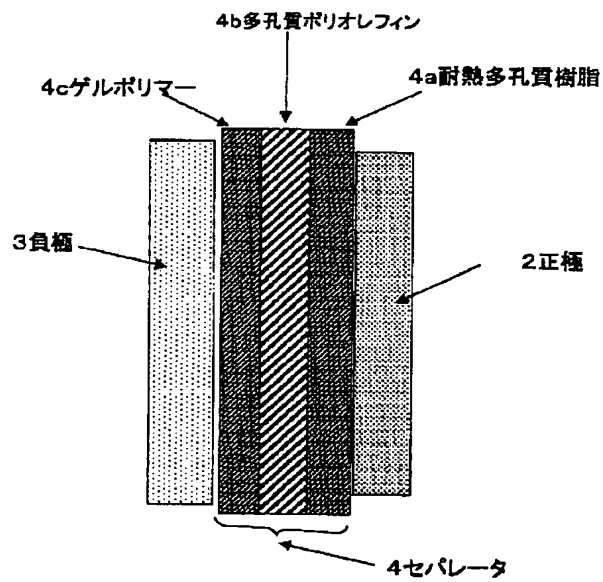
【符号の説明】

- | | |
|-----|------------|
| 1 | 非水電解質二次電池 |
| 2 | 正極 |
| 3 | 負極 |
| 4 | セパレータ |
| 4 a | 耐熱多孔質樹脂 |
| 4 b | 多孔質ポリオレフィン |
| 4 c | ゲルポリマー |
| 5 | ケース |
| 6 | 封口板 |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 七井 識成
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H021 AA06 BB01 BB12 BB15 CC04
EE02 EE04 EE10 EE15 HH03
HH06
5H029 AJ12 AK03 AL07 AM03 AM05
AM07 BJ02 BJ14 CJ02 CJ11
CJ22 DJ04 DJ13 EJ12 EJ14
HJ04 HJ14